

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-262663

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/63

Z A B

B 0 1 J 23/56

Z A B A

B 0 1 D 53/94

32/00

B 0 1 J 32/00

B 0 1 D 53/36

1 0 2 A

1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-70009

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月19日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 山下 公一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 辻 慎二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

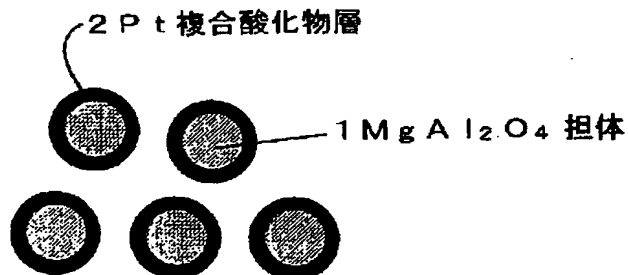
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Ptのシタリングを一層抑制できる高耐熱性の触媒とする。

【解決手段】 酸化物からなる粒子状担体1と、担体1表面に形成されたPt複合酸化物層2とから構成した。粒子状のPt複合酸化物と粒子状担体とが混合された場合に比べて、Pt複合酸化物と担体との接触面積が大きくなるため担体によるPt複合酸化物のシタリング抑制作用が最大に発現される。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物担体と、該酸化物担体表面に形成された白金複合酸化物層と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 白金を含むアルコキシドを溶解した溶液に酸化物担体を混合し、該アルコキシドを加水分解し次いで焼成することにより該酸化物担体表面に白金複合酸化物層を形成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は排ガス浄化用触媒とその製造方法に関し、詳しくは高温のリーン雰囲気においても浄化性能の劣化が防止された排ガス浄化用触媒とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より自動車などの排気系に配置される排ガス浄化用触媒には、触媒成分として白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) などの貴金属が用いられ、これら貴金属がアルミナ ( $Al_2O_3$ ) などの酸化物担体に担持されて用いられている。中でもPtはRhに比べて資源的に余裕があり、かつPdに比べて高い触媒活性を示すため、自動車用の排ガス浄化用触媒には主としてPtが利用されている。

【0003】ところがPtは、高温のリーン雰囲気中で酸化され、シタリングにより表面積が減少して触媒活性が著しく低下するという問題がある。また近年のエンジン性能の向上や高速走行の増加、さらには排ガス規制の強化などにより排ガス温度は益々高くなる傾向にあるため、Ptのシタリングを抑制する手段の開発が強く求められている。

【0004】そこで本願出願人は、先に特開昭62-277150号公報において、Ptとランタノイド元素又はアルカリ土類金属とのペロブスカイト型複合酸化物を用いた触媒を提案している。この触媒によれば、従来のPt/ $Al_2O_3$ 触媒に比べてPtの熱劣化及び合金化が抑制されるため、耐久性が大幅に向上する。しかしながら近年の排ガス温度はきわめて高くなっており、特開昭62-277150号公報に開示の触媒においても 900℃を超える領域ではペロブスカイト型複合酸化物は熱分解を始めてしまう。したがって今後の排ガス温度のさらなる高温化に対処するためには、1000℃を超えるような領域でもPtのシタリングを抑制できるようにする必要がある。

【0005】そこで本願発明者らは鋭意研究を行い、特開平10-358号公報において、Ptとアルカリ土類元素又は周期表 3 A 族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素を含有するPt複合酸化物からなる粉末と  $\gamma-Al_2O_3$  粉末とを混合してなる触媒を提案している。この触媒によれば、Ptが複合酸化物の結晶中に取り込まれて安定化するため、1000℃以上の高耐熱性が達成できる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが特開平10-358号公報に開示の触媒であっても、高温のリーン雰囲気においてPt複合酸化物にある程度のシタリングが生じることが明らかとなり、Ptのシタリングをさらに抑制することが求められている。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、Ptのシタリングを一層抑制でき高耐熱性の触媒とすることを目的とする。

## 【0007】

10 【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、酸化物担体と、酸化物担体表面に形成されたPt複合酸化物層と、よりなることにある。また上記触媒を製造するのに最適な本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、Ptを含むアルコキシドを溶解した溶液に酸化物担体を混合し、アルコキシドを加水分解し次いで焼成することにより酸化物担体表面にPt複合酸化物層を形成することにある。

## 【0008】

20 【発明の実施の形態】本発明者らの研究によれば、Pt複合酸化物の高温の酸化雰囲気におけるシタリングは、Pt複合酸化物単独である場合に最も大きく、酸化物担体と混合した場合にはシタリングが少なくなるもののまだ大きく、酸化物担体表面に薄膜状にPt複合酸化物層を形成した場合にシタリングが最も抑制されることが見出された。本発明はこの発見に基づいてなされたものである。

30 【0009】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒では、酸化物担体表面にPt複合酸化物層が形成されている。これにより粒子状のPt複合酸化物と酸化物担体とが混合された場合に比べてPt複合酸化物と担体との接触面積が大きくなり、Pt複合酸化物のシタリングが抑制されるものと考えられる。酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、シリカーアルミナなどから選ばれる一種を、又は複数種を混合して用いることができる。しかしながら、これらの酸化物がPt複合酸化物中のアルカリ土類金属と反応し、Pt複合酸化物の構造が変化して触媒活性が低下する場合がある。したがって酸化物担体自体もアルカリ土類金属を含む複合酸化物を用いることが望ましい。これにより酸化物担体とPt複合酸化物との反応が抑制されるため、触媒の耐久性が一層向上する。

40 【0010】このような複合酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、シリカーアルミナなどとアルカリ土類金属又はランタノイド元素からなる複合酸化物を用いることが好ましい。その好ましい構成比は、MでAl, Si, Ti, Zr, Ceなどを表し、Xでアルカリ土類金属又はランタノイド元素を表すと、モル比でX : M = 1 : 0.3 ~ 1 : 20の範囲が好ましく、X : M = 1 : 0.5 ~ 1 : 4の範囲が特に好ましい。

50 【0011】酸化物担体の比表面積は高いほど望ましい

が、重要なことは耐久前後で比表面積が変化しないことである。耐久前後で比表面積が変化しなければ、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 程度でも十分な効果を得ることができる。Pt複合酸化物を構成するPt複合酸化物としては、例えば以下の化学式で表される複合酸化物が例示される。

(1)  $\text{X}_2\text{PtO}_6$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}$ )

(2)  $\text{X}'\text{Pt}_2\text{O}_7$  ( $\text{X}' = \text{Sc}, \text{La}, \text{Pr}$ ) この場合Sc, La, Prはバクローア系を作るものである。

(3)  $\text{SrX}'\text{PtO}_6$  ( $\text{X}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) これらは  $\text{Sr}_2\text{PtO}_6$ のSrを1個置換したものである。

(4)  $\text{Ba}_2\text{ZPtO}_6$  ( $\text{Z} = \text{Pr}, \text{Ce}$ )

(5)  $\text{Ba}_2\text{Y}_3\text{Pt}_2\text{O}_{17.5}$

また、上記したPt複合酸化物にさらにCu, Ni, Co, Feなどが含有されたものも好ましく用いることができる。このような卑金属を複合化することにより、触媒の耐久性が一層向上する。例えばXがBaでさらにCuを含有するものを例示すると、 $\text{Ba}_2\text{CuPt}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{CuPtO}_8$ ,  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ho}_2\text{CuPtO}_8$ ,  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ ,  $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{CuPtO}_8$ ,  $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ などが挙げられる。

【0012】Pt複合酸化物層の厚さは、 $0.05\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、一次粒子オーダーの厚さとするのが特に望ましい。Pt複合酸化物層の厚さが厚くなると、Pt複合酸化物層内の二次粒子間でのシンタリングが生じるようになるため好ましくない。本発明の排ガス浄化用触媒では、触媒の比表面積と表面に存在するPtイオンの数は比例するので、比表面積は大きいほど好ましいことになる。比表面積を大きくするには、上記したように比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上の微細な粒子状酸化物担体を用い、その表面に薄膜状のPt複合酸化物層を形成することが望ましい。このように薄膜状のPt複合酸化物層を形成するには、アルコキシド法（ゾルーゲル法）又は気相分解法などが利用できる。

【0013】そこで本発明の排ガス浄化用触媒を安定して製造するための本発明の製造方法では、まずPtを含むアルコキシドを溶解した溶液に酸化物担体を混合し、アルコキシドを加水分解し次いで焼成することにより酸化物担体表面にPt複合酸化物層を形成している。すなわち本発明の製造方法では、アルコキシド法（ゾルーゲル法）によりPt複合酸化物層を形成している。アルコキシド法では、アルコキシドをアルコールなどの溶媒に溶解して溶液とし、加水分解・熟成により固体の水酸化物である酸化物前駆体を析出させ、次いで析出した酸化物前駆体を焼成することにより酸化物を形成する。したがって本発明の製造方法においては、加水分解・熟成により形成された水酸化物は共存する酸化物担体の表面に析出し、それを焼成することによりPt複合酸化物は粒子状担体の表面に薄膜状のPt複合酸化物層として形成される。

【0014】本発明の製造方法に用いられる酸化物担体としては、本発明の排ガス浄化用触媒に用いた酸化物担

体と同様のものを用いることができる。すなわちアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、シリカーアルミナなどから選ばれる一種を、又は複数種を混合して用いることができる。しかしながら、これらの酸化物がPt複合酸化物中のアルカリ土類金属と反応し、Pt複合酸化物の構造が変化して触媒活性が低下する場合がある。したがって酸化物担体自体もアルカリ土類金属を含む複合酸化物を用いることが望ましい。これにより担体とPt複合酸化物との反応が抑制されるため、触媒の耐久性が一層向上する。

【0015】このような複合酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、シリカーアルミナなどとアルカリ土類金属又はランタノイド元素からなる複合酸化物を用いることが好ましい。その好ましい構成比は、MでAl, Si, Ti, Zr, Ceなどを表し、Xでアルカリ土類金属又はランタノイド元素を表すと、モル比でX:M=1:0.3~1:20の範囲が好ましく、X:M=1:0.5~1:4の範囲が特に好ましい。

【0016】酸化物担体の比表面積は高いほど望ましいが、重要なことは耐久前後で比表面積が変化しないことである。耐久前後で比表面積が変化しなければ、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 程度でも十分な効果を得ることができる。またアルコキシドを溶解する溶媒としては、各種アルコールを単独であるいは二種類以上混合して用いることができるが、エーテルとアルコールの混合溶媒を用いることが望ましい。これにより加水分解時のPtアセチルアセトナートの析出が抑制され、均質なゲルが得られる。なおエーテルとアルコールの種類及び混合比は、用いるアルコキシドの種類や量に応じて各種選択することができる。

【0017】得られた本発明の触媒は、定法によりペレット化しペレット触媒として実用に供することができる。またコーゼライトやメタル製などのハニカム担体基材にコートしモノリス触媒として実用に供することもできる。そして酸化触媒、三元触媒、リーンバーン用触媒、ディーゼル用触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵・還元型触媒などの用途に用いることができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

（実施例1）2-プロパノール75gと2-メトキシメタノール25gを混合し、この混合溶媒中に $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を1.187gと $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ を0.756g投入して、環流下で70°Cで12時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。

【0019】一方、2-プロパノール75gと2-メトキシメタノール25gを混合し、この混合溶媒中に市販の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ （比表面積 $40\text{m}^2/\text{g}$ ）を28.77g加えて攪拌し、70°Cに加熱して担体分散液を調製した。次に70°Cの担体分散液中に70°Cの上記アルコキシド溶液を加え、70°Cに保持して環流下で1時間攪拌した。そこへ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を478g添加し、70°Cに保持して環流下でさらに

1 時間攪拌して懸濁液とした。

【0020】さらに上記懸濁液を攪拌しながら、脱イオン水 0.208 g を徐々に添加し、70℃に保持して環流下で 5 時間攪拌し、加水分解・熟成を行った。得られた懸濁液をアスピレータにて 100℃で脱脂後さらにN<sub>2</sub>中 300℃で脱脂し、500℃で 3 時間焼成して、本実施例の触媒粉末を得た。この触媒は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担体表面に Sr<sub>3</sub>NiPtO<sub>8</sub> で表されるPt複合酸化物層が形成されて構成されていると考えられ、Ptの担持量は1.25重量%である。

【0021】(実施例2) 2-プロパノール75 g と 2-メトキシメタノール25 g を混合し、この混合溶媒中にSr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>を 1.582 g と Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を 0.756 g 投入して、環流下で70℃で12時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。一方、2-プロパノール75 g と 2-メトキシメタノール25 g を混合し、この混合溶媒中に市販の MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (比表面積40m<sup>2</sup>/g) を 28.77 g 加えて攪拌し、70℃に加熱して担体分散液を調製した。

【0022】さらに上記懸濁液を攪拌しながら、脱イオン水 0.208 g を徐々に添加し、70℃に保持して環流下で 5 時間攪拌し、加水分解・熟成を行った。得られた沈殿物をアスピレータにて 100℃で脱脂後さらにN<sub>2</sub>中 300℃で脱脂し、500℃で 3 時間焼成して、本実施例の触媒粉末を得た。この触媒は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担体表面に Sr<sub>3</sub>PtO<sub>8</sub> で表されるPt複合酸化物層が形成されて構成されていると考えられ、Ptの担持量は1.25重量%である。

【0023】(比較例1) 313 g のジニトロジアンミンPt水溶液 (Ptとして 0.2重量%含む) に50 g のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (比表面積 180m<sup>2</sup>/g) を加えて、攪拌しながら水浴上で水分を蒸発させ、120℃で一昼夜乾燥後、大気中にて 500℃で 1 時間焼成し比較例 1 の触媒粉末を得た。

【0024】この比較例 1 の触媒は、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の細孔内部にまでPtが高分散に担持されていると考えられる。

(比較例2) 2-プロパノール1500 g と 2-メトキシメタノール 500 g を混合し、この混合溶媒中にSr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>を 31.64 g と Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を 15.12 g 投入して、環流下で70℃で12時間攪拌した。さらに Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを 9.56 g 添加し、70℃に保持して環流下で 1 時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。

【0025】このアルコキシド溶液を攪拌しながら、脱イオン水4.16 g を徐々に添加し、70℃に保持して環流下で 5 時間攪拌し、加水分解・熟成を行った。そして得られた沈殿物をアスピレータにて 100℃で脱脂後さらにN<sub>2</sub>中 300℃で脱脂し、500℃で 3 時間焼成して、Sr<sub>3</sub>NiPtO<sub>8</sub>で表されるPt複合酸化物粉末を調製した。次に、このPt複合酸化物粉末に市販の MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (比表面積40m<sup>2</sup>/g) を 28.77 g 加え、乳鉢でよく混合して比較例 2 の触媒粉末を得た。この触媒は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担体と Sr<sub>3</sub>NiPtO<sub>8</sub> で表されるPt複合酸化物とが均一に混合されて構成さ

れ、Ptの担持量は1.25重量%である。

【0026】(比較例3) 2-プロパノール1500 g と 2-メトキシメタノール 500 g を混合し、この混合溶媒中にSr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>を 23.74 g と Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を 15.12 g 投入して、環流下で70℃で12時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。このアルコキシド溶液を攪拌しながら、脱イオン水4.16 g を徐々に添加し、70℃に保持して環流下で 5 時間攪拌し、加水分解・熟成を行った。そして得られた沈殿物をアスピレータにて 100℃で脱脂後さらにN<sub>2</sub>中 300℃で脱脂し、500℃で 3 時間焼成して、Sr<sub>3</sub>PtO<sub>8</sub>で表されるPt複合酸化物粉末を調製した。

【0027】次に、このPt複合酸化物粉末に市販の MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (比表面積40m<sup>2</sup>/g) を 28.77 g 加え、乳鉢でよく混合して比較例 2 の触媒粉末を得た。この触媒は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担体と Sr<sub>3</sub>PtO<sub>8</sub>で表されるPt複合酸化物とが均一に混合されて構成され、Ptの担持量は1.25重量%である。

(比較例4) 2-プロパノール1500 g と 2-メトキシメタノール 500 g を混合し、この混合溶媒中にSr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>を 31.64 g と Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を 15.12 g 投入して、環流下で70℃で12時間攪拌した。さらに Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを 9.56 g 添加し、70℃に保持して環流下で 1 時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。

【0028】このアルコキシド溶液を攪拌しながら、脱イオン水4.16 g を徐々に添加し、70℃に保持して環流下で 5 時間攪拌し、加水分解・熟成を行った。そして得られた沈殿物をアスピレータにて 100℃で脱脂後さらにN<sub>2</sub>中 300℃で脱脂し、500℃で 3 時間焼成して、Sr<sub>3</sub>NiPtO<sub>8</sub>で表されるPt複合酸化物粉末を調製し、比較例 4 の触媒粉末とした。この触媒は、Sr<sub>3</sub>NiPtO<sub>8</sub>で表されるPt複合酸化物のみから構成され、Ptの担持量は1.25重量%である。

【0029】(評価試験) 実施例 1、実施例 2、比較例 2、比較例 3 及び比較例 4 の触媒について、その粒子を走査型電子顕微鏡で観察するとともにEDXによってその表面の元素の分析を行った。なおEDX分析は、表 1 に示す条件で行った。

【0030】

【表 1】

|         |                   |
|---------|-------------------|
| 加速電圧    | 20.00 kV          |
| プローブ電流  | 0.22 nA           |
| BG点     | 3.63 keV, 8.50keV |
| 電子線入射角度 | 90.0 度            |
| X線取出し角度 | 30.0 度            |
| 測定時間    | 100 秒             |

実施例 1、2 の触媒は均一であったが、比較例 2、3 の触媒には 2 種類の粒子が観察された。

【0031】実施例 2 の触媒のEDX分析結果を図 3 に示す。実施例 2 の触媒では、図 3 に示すように全ての表

面においてSrとPtが検出された。これに対し比較例3の触媒では、図4に示すように表面のほとんどでSrとPtが全く検出されなかった。さらに比較例3の触媒において量的に圧倒的に少ない部分の表面からは、図5に示すようにSrとPtが高濃度で検出されたことから、この部分は $\text{Sr}_2\text{PtO}_6$ の構造であると考えられる。実施例1と比較例2の触媒の場合にも、全く同様の現象が観察された。

【0032】比較例2の触媒では $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 担体と $\text{Sr}_2\text{NiPtO}_6$ で表される粒子状のPt複合酸化物とが均一に混合して構成されていることが明らかであるから、上記の分析により実施例1の触媒では、図1に示すように粒子状の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 担体1表面の全面に $\text{Sr}_2\text{NiPtO}_6$ で表されるPt複合酸化物層2が形成され、実施例2の触媒では $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 担体1表面の全面に $\text{Sr}_2\text{PtO}_6$ で表されるPt複合酸化物層2が形成されていることが明らかである。なお、ここで図1では $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 担体1を模式的に球状に図示したが、粒子状ならば表面が異形であっても構わない。

\*

|         | $\text{O}_2$<br>(%) | $\text{CO}$<br>(%) | $\text{C}_3\text{H}_8$<br>(%) | $\text{NO}$<br>(%) | $\text{CO}_2$<br>(%) | $\text{H}_2\text{O}$<br>(%) | $\text{SO}_2$<br>(ppm) | $\text{N}_2$ |
|---------|---------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------|--------------|
| 耐久モデルガス | 1.50                | 0.10               | 0.057                         | 0.25               | 14.5                 | 10                          | 50                     | 残部           |
| 評価モデルガス | 0.30                | 0.20               | 0.067                         | 0.20               | 14.5                 | 10                          | —                      | 残部           |

得られた結果から、触媒床温度と浄化率との関係をそれぞれプロットし、浄化率が50%となる温度を求めた。結果を表3に示す。なお表3において、 $\text{HC-T}_{50}$ とは $\text{C}_3\text{H}_8$ 成分の50%浄化温度を意味し、 $\text{NO-T}_{50}$ とはNO成分の50%浄化温度を意味する。

【0036】

【表3】

|      | 触媒組成  | $\text{HC-T}_{50}$ | $\text{NO-T}_{50}$ |
|------|---|--------------------|--------------------|
| 実施例1 | $\text{Sr}_2\text{NiPtO}_6/\text{MgAl}_2\text{O}_4$   | 331℃               | 393℃               |
| 実施例2 | $\text{Sr}_2\text{PtO}_6/\text{MgAl}_2\text{O}_4$     | 352℃               | 410℃               |
| 比較例1 | $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$                     | 389℃               | 421℃               |
| 比較例2 | $\text{Sr}_2\text{NiPtO}_6 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 350℃               | 413℃               |
| 比較例3 | $\text{Sr}_2\text{PtO}_6 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$   | 374℃               | 446℃               |

また比較例4の触媒粉末について、上記と同様の耐久処理を行い、耐久処理前後の比表面積を測定した。その結果、耐久処理前には $40\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積であったものが、耐久処理後には比表面積が約 $1\text{m}^2/\text{g}$ まで低下し、シンタリングが生じていた。したがって図2に示すよう

30

\*【0033】次に、実施例1、実施例2及び比較例1～3の触媒をそれぞれ常温静水圧プレス（CIP）によって加圧後粉碎し、 $1.0\sim 1.7\text{mm}$ のペレット状に成形した。得られたそれぞれのペレット触媒を耐久試験装置に配置し、表1に示す耐久モデルガス（ $\text{A/F}=16$ 相当に $\text{SO}_2$ を加えたもの）中にて $1000^\circ\text{C}$ で10時間の耐久処理を行った。

【0034】耐久処理後の各ペレット触媒 $2.0\text{g}$ をそれぞれ常圧流通式反応装置に配置し、表2に示す評価モデルガス（ストイキ相当）を5リットル/分の流量で供給して、触媒床温度が $500^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 及び $250^\circ\text{C}$ における $\text{C}_3\text{H}_8$ 成分とNO成分の定常状態での浄化率をそれぞれ測定した。なお浄化率の定義は次式で表される。浄化率 $=100\times\{(\text{入ガス中の濃度}-\text{出ガス中の濃度})/\text{入ガス中の濃度}\}$

【0035】

【表2】

に、Pt複合酸化物粉末と粒子状担体粉末とを混合しただけの比較例2及び比較例3の触媒においては、耐久試験によりPt複合酸化物にシンタリングが生じていると考えられる。

30

【0037】そして表3より明らかなように、実施例1と比較例2を比較すると、実施例1の触媒の方が $\text{C}_3\text{H}_8$ 成分の50%浄化温度及びNO成分の50%浄化温度がともに比較例2より低く、耐久処理後の浄化性能に優れている。同様に実施例2と比較例3を比較すると、実施例2の触媒の方が比較例3より耐久処理後の浄化性能に優れている。さらに実施例1及び実施例2の触媒は、比較例1の触媒より耐久処理後の浄化性能に優れている。

【0038】すなわち、本発明の製造方法により製造された実施例1及び実施例2の触媒は、Pt複合酸化物粉末と担体粉末を混合した比較例2及び比較例3の触媒に比べて高い浄化性能を示し、これは実施例1及び実施例2の触媒は比較例2及び比較例3の触媒に比べてPt複合酸化物のシンタリングが抑制された効果であると考えられる。

40

【0039】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、Ptのシンタリングを一層抑制でき、 $1000^\circ\text{C}$ で加熱する耐久処理後にも高い浄化性能が発現され耐熱性にきわめて優れている。また本発明の製造方法によれば、上記した優れた耐熱性を有する触媒を安定して確実に製造

50

することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の構造を示す模式的断面図である。

【図 2】 従来の排ガス浄化用触媒におけるシンタリングの機構を示す説明図である。

【図 3】 実施例 2 の触媒表面の元素分析結果を示す E D \*

\* Xチャート図である。

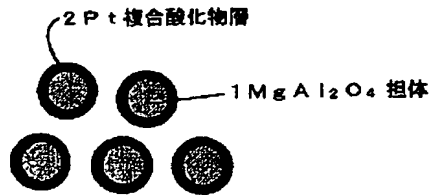
【図 4】 比較例 3 の触媒の大部分を占める表面の元素分析結果を示す E D Xチャート図である。

【図 5】 比較例 3 の触媒の圧倒的に少ない部分の表面の元素分析結果を示す E D Xチャート図である。

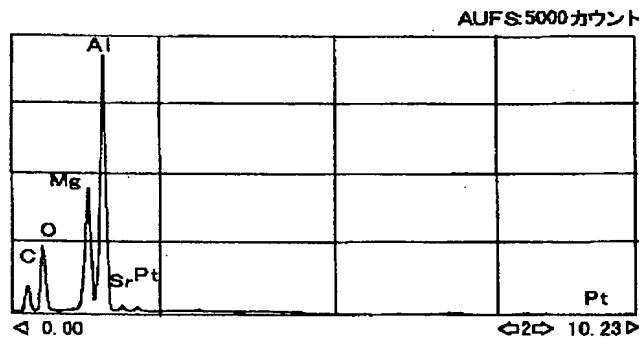
【符号の説明】

1 :  $MgAl_2O_4$ 担体 (粒子状担体)    2 : Pt複合酸化物層

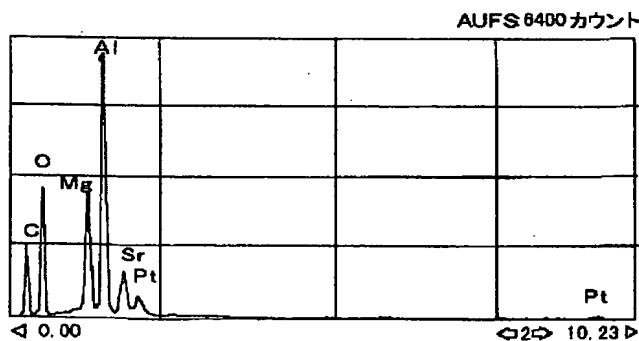
【図 1】



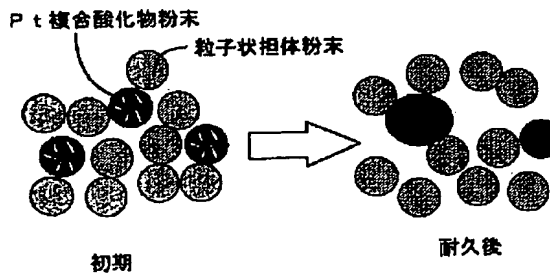
【図 3】



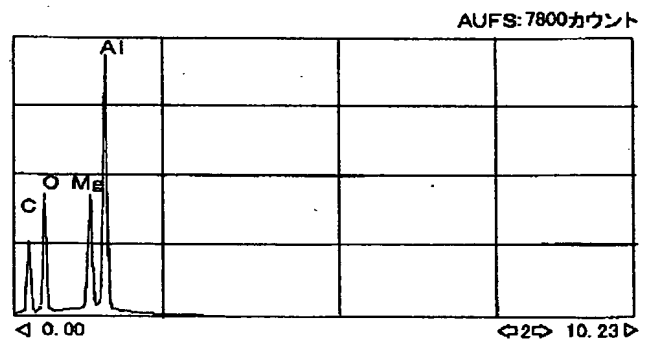
【図 5】



【図 2】



【図 4】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-262663 ✓

(43)Date of publication of application : 28.09.1999 ✓

(51)Int.Cl.

B01J 23/63

B01D 53/94

B01J 32/00

(21)Application number : 10-070009 ✓

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 19.03.1998 ✓

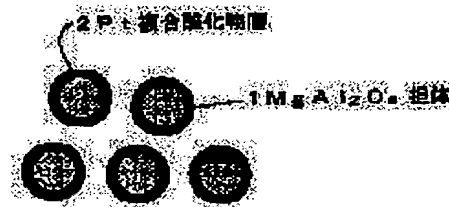
(72)Inventor : YAMASHITA KOICHI  
TSUJI SHINJI

## (54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high heat resistant catalyst capable of more suppressing sintering of Pt.

SOLUTION: This catalyst is constituted of both a particulate carrier 1 consisting of oxide and a Pt complex oxide layer 2 formed on the surface of the carrier 1. In this case, since a contact area of the Pt complex oxide with the carrier 1 becomes larger, compared to the case in which the particulate Pt complex oxide is mixed with the particular carrier 1, a suppressing work of sintering of the Pt complex oxide due to the carrier is realized to the utmost.



## LEGAL STATUS

|   |            |
|---|------------|
| [Date of request for examination]   | 18.10.2001 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection]  |            |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] | withdrawal |
| [Date of final disposal for application]  | 29.01.2004 |
| [Patent number]   |            |
| [Date of registration]  |            |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection]   |            |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  |            |
| [Date of extinction of right]   |            |

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,11-262663,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS  
EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for emission gas purification characterized by becoming oxide support and the platinum multiple oxide layer formed in this oxide carrier surface more.

[Claim 2] The manufacture approach of the catalyst for emission gas purification characterized by forming a platinum multiple oxide layer in this oxide carrier surface by mixing oxide support in the solution which dissolved the alkoxide containing platinum, hydrolyzing this alkoxide, and subsequently calcinating.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for emission gas purification, the catalyst for emission gas purification with which degradation of the purification engine performance was prevented also in detailed hot lean atmosphere about the manufacture approach, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Noble metals, such as platinum (Pt), a rhodium (Rh), and palladium (Pd), are used as a catalyst component, and these noble metals are supported by oxide support, such as an alumina (aluminum  $2O_3$ ), and are used for the catalyst for emission gas purification arranged conventionally at exhaust air systems, such as an automobile. In order Pt is generous in resource compared with Rh especially and to show high catalytic activity compared with Pd, Pt is mainly used for the catalyst for emission gas purification for automobiles.

[0003] However, Pt oxidizes in hot lean atmosphere and has the problem that surface area decreases by sintering and catalytic activity falls remarkably. Moreover, since it is in improvement in an engine performance in recent years, the increment in high-speed transit, and the inclination for exhaust gas temperature to become still higher by strengthening of emission control etc. further, development of a means to control sintering of Pt is called for strongly.

[0004] Then, the applicant for this patent has proposed Pt, the lanthanoids, or the catalyst using a perovskite mold multiple oxide with an alkaline earth metal in JP,62-277150,A previously. According to this catalyst, since the heat deterioration of Pt and alloying are controlled compared with  $2OPt/aluminum_3$  conventional catalyst, endurance improves sharply. However, exhaust gas temperature in recent years is very high, and is also set for the catalyst of an indication at JP,62-277150,A. In the field exceeding 900 degrees C, a perovskite mold multiple oxide will begin a pyrolysis. Therefore, in order to cope with the further elevated-temperature-ization of future exhaust gas temperature, it is necessary to enable it to control sintering of Pt also in a field which exceeds 1000 degrees C.

[0005] Then, invention-in-this-application persons inquired wholeheartedly, and have proposed the catalyst which comes to mix the powder and  $2Ogamma-aluminum_3$  powder which consist of a Pt multiple oxide containing one sort or two sorts or more of elements chosen from Pt, an alkaline earth element, or a periodic-table 3A group element in JP,10-358,A. According to this catalyst, since Pt is incorporated during the crystal of a multiple oxide and is stable, the high thermal resistance of 1000 degrees C or more can be attained.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if it is the catalyst of the indication to JP,10-358,A, it becomes clear that a certain amount of sintering arises in Pt multiple oxide in hot lean atmosphere, and controlling sintering of Pt further is called for. This invention is made in view of such a situation, and it aims at being able to control sintering of Pt further and making it into the catalyst of high thermal resistance.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The description of the catalyst for emission gas purification of this invention which solves the above-mentioned technical problem is to become oxide support and Pt multiple oxide layer formed in the oxide carrier surface more. Moreover, the optimal description of the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification of this invention for manufacturing the above-mentioned catalyst is by mixing oxide support in the solution which dissolved the alkoxide containing Pt, hydrolyzing an alkoxide, and subsequently calcinating to form Pt multiple oxide layer in an oxide carrier surface.

[0008]

[Embodiment of the Invention] According to research of this invention persons, sintering in the hot oxidizing atmosphere of Pt multiple oxide was the largest when it was Pt multiple oxide independent, when it mixed with oxide support, that whose sintering decreases was still large, and when Pt multiple oxide layer was formed in an oxide carrier surface in the shape of a thin film, it was found out that sintering is controlled most. This invention is made based on this discovery.

[0009] That is, Pt multiple oxide layer is formed in the oxide carrier surface with the catalyst for emission gas purification of this invention. Compared with the case where particle-like Pt multiple oxide and oxide support are mixed by this, the touch area of Pt multiple oxide and support becomes large, and it is thought that sintering of Pt multiple oxide is controlled. a kind chosen from an alumina, a silica, a titania, a zirconia, Seria, a silica alumina, etc. as oxide support — or two or more sorts can be mixed and used. However, these oxides may react with the alkaline earth metal in Pt multiple oxide, the structure of Pt multiple oxide may change, and catalytic activity may fall. Therefore, it is desirable to use the multiple oxide with which the oxide support itself contains alkaline earth metal. Since the reaction of oxide support and Pt multiple oxide is controlled by this, the endurance of a catalyst improves further.

[0010] It is desirable to use the multiple oxide which consists of an alumina, a silica, a titania, a zirconia, Seria, a silica alumina, etc. alkaline earth metal, or a lanthanoids as such multiple oxide support. The desirable percentage is  $X:M=1$  at a mole ratio, when aluminum, Si, Ti, Zr, Ce, etc. are expressed with M and alkaline earth metal or a lanthanoids is expressed with X. : The range of 0.3-1:20 is

desirable, and it is  $X:M=1$ . : Especially the range of 0.5–1.4 is desirable.

[0011] Although the specific surface area of oxide support is so desirable that it is high, an important thing is that specific surface area does not change before and behind durability. If specific surface area does not change before and behind durability, effectiveness about [ 15m ] with sufficient 2/g can be acquired. As a Pt multiple oxide which constitutes Pt multiple oxide layer, the multiple oxide expressed with the following chemical formulas, for example is illustrated.

(1)  $X_4PtO_6$  ( $X = Ca, Sr, Ba, Mg$ )

(2)  $X'Pt_2O_7$  Sc, La, and Pr make a pie KUROA system in this ( $X' = Sc, La, Pr$ ) case.

(3)  $SrX''PtO_6$  These ( $X'' = Co, nickel, Cu$ ) One Sr of  $Sr_4PtO_6$  is permuted.

(4)  $Ba_2ZPtO_6$  ( $Z = Pr, Ce$ )

(5) What Cu, nickel, CO, Fe, etc. contained further can be preferably used for  $Ba_8Y_3Pt_4O_{17.5}$  and the above-mentioned Pt multiple oxide. By compound-izing such a base metal, the endurance of a catalyst improves further. For example, X's instantiation of what contains Cu further by Ba mentions  $Ba_4CuPt_2O_9$ ,  $Ba_2Y_2CuPtO_8$ ,  $Ba_2Y_2Cu_2PtO_{10}$ ,  $Ba_3Y_2Cu_2PtO_{10}$ ,  $Ba_{1.3}Sr_{1.7}Y_2Cu_2PtO_{10}$ ,  $Ba_2Ho_2CuPtO_8$ ,  $Ba_2Ho_2Cu_2PtO_{10}$ ,  $Ba_2Er_2CuPtO_8$ ,  $Ba_3Er_2Cu_2PtO_{10}$ , etc.

[0012] As for the thickness of Pt multiple oxide layer, it is desirable to be referred to as 0.05 micrometers or less, and especially its thing to consider as the thickness of primary particle order is desirable. If the thickness of Pt multiple oxide layer becomes thick, it is not desirable in order for sintering between the aggregated particles in Pt multiple oxide layer to arise. Since the number of Pt ion which exists in the specific surface area and the front face of a catalyst is proportional with the catalyst for emission gas purification of this invention, specific surface area will be desirable, so that it is large. In order to enlarge specific surface area, it is desirable to form thin film-like Pt multiple oxide layer in the front face using the detailed particle-like oxide support more than specific-surface-area of 15m<sup>2</sup>/g, as described above. Thus, in order to form thin film-like Pt multiple oxide layer, the alkoxide method (sol-gel method) or vapor phase cracking can be used.

[0013] So, by the manufacture approach of this invention for being stabilized and manufacturing the catalyst for emission gas purification of this invention, oxide support is mixed in the solution which dissolved the alkoxide which contains Pt first, and Pt multiple oxide layer is formed in an oxide carrier surface by hydrolyzing an alkoxide and subsequently calcinating. That is, by the manufacture approach of this invention, Pt multiple oxide layer is formed by the alkoxide method (sol-gel method). By the alkoxide method, an oxide is formed by calcinating the oxide precursor which the alkoxide was dissolved in solvents, such as alcohol, it considered as the solution, and the oxide precursor which is a solid hydroxide was deposited by hydrolysis and aging, and subsequently deposited. Therefore, in the manufacture approach of this invention, the hydroxide formed of hydrolysis and aging deposits on the front face of the oxide support which lives together, and Pt multiple oxide is formed in the front face of particle-like support as a thin film-like Pt multiple oxide layer by calcinating it.

[0014] The thing same as oxide support used for the manufacture approach of this invention as the oxide support used for the catalyst for emission gas purification of this invention can be used. namely, a kind chosen from an alumina, a silica, a titania, a zirconia, Seria, a silica alumina, etc. — or two or more sorts can be mixed and used. However, these oxides may react with the alkaline earth metal in Pt multiple oxide, the structure of Pt multiple oxide may change, and catalytic activity may fall. Therefore, it is desirable to use the multiple oxide with which the oxide support itself contains alkaline earth metal. Since the reaction of support and Pt multiple oxide is controlled by this, the endurance of a catalyst improves further.

[0015] It is desirable to use the multiple oxide which consists of an alumina, a silica, a titania, a zirconia, Seria, a silica alumina, etc. alkaline earth metal, or a lanthanoids as such multiple oxide support. The desirable percentage is  $X:M=1$  at a mole ratio, when aluminum, Si, Ti, Zr, Ce, etc. are expressed with M and alkaline earth metal or a lanthanoids is expressed with X. : The range of 0.3–1.20 is desirable, and it is  $X:M=1$ . : Especially the range of 0.5–1.4 is desirable.

[0016] Although the specific surface area of oxide support is so desirable that it is high, an important thing is that specific surface area does not change before and behind durability. If specific surface area does not change before and behind durability, effectiveness about [ 15m ] with sufficient 2/g can be acquired. moreover, as a solvent which dissolves an alkoxide, it is independent about various alcohol — it is — although two or more kinds can be mixed and it can use, it is desirable to use the mixed solvent of the ether and alcohol. A deposit of Pt acetylacetonato at the time of hydrolysis is controlled by this, and homogeneous gel is obtained. In addition, according to the class and amount of the alkoxide to be used, various selections of the class and mixing ratio of the ether and alcohol can be made.

[0017] the catalyst of obtained this invention — a law — it can pelletize by the method and practical use can be presented as a pellet catalyst. Moreover, a coat can be carried out to honeycomb support base materials, such as cordierite and a product made from metal, and practical use can also be presented as a monolithic catalyst. And an oxidation catalyst, a three way component catalyst, the catalyst for lean burn, the catalyst for diesels, and NO<sub>x</sub> It can use for applications, such as occlusion and a reduction type catalyst.

[0018] [Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention concretely.

(Example 1) 2-propanol 75g and 2-methoxy methanol 25g are mixed, and it is about  $Sr(OC_3H_7)_2$  in this mixed solvent. 1.187g Pt ( $C_5H_7O_2$ )<sub>2</sub> 0.756g was supplied, it stirred at 70 degrees C under the ring current for 12 hours, and the alkoxide solution was prepared.

[0019] On the other hand, 2-propanol 75g and 2-methoxy methanol 25g are mixed, and it is marketing in this mixed solvent.  $MgAl_2O_4$  (specific-surface-area 40m<sup>2</sup>/g) In addition, 28.77g was stirred, it heated at 70 degrees C, and support dispersion liquid were prepared. Next, the 70-degree C above-mentioned alkoxide solution was added into 70-degree C support dispersion liquid, and it held at 70 degrees C, and stirred under the ring current for 1 hour. There nickel( $CH_3COO$ )<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 478g added, and it held at 70 degrees C, stirred under the ring current for further 1 hour, and considered as suspension.

[0020] It is deionized water, stirring the above-mentioned suspension furthermore. 0.208g was added gradually, and it held at 70 degrees C, and stirred under the ring current for 5 hours, and hydrolysis and aging were performed. the obtained suspension — aspirator 100 degrees C — after cleaning — further — inside of N<sub>2</sub> it degrades at 300 degrees C — it calcinated at 500 degree C for 3 hours, and the catalyst powder of this example was obtained. To this catalyst and 20MgAl<sub>4</sub> carrier surface It is thought that Pt multiple oxide layer expressed with  $Sr_3NiPtO_6$  is formed and constituted, and the amount of support of Pt is 1.25 % of the weight.

[0021] (Example 2) 2-propanol 75g and 2-methoxy methanol 25g are mixed, and it is about  $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  in this mixed solvent. 1.582g Pt ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ )<sub>2</sub> 0.756g was supplied, it stirred at 70 degrees C under the ring current for 12 hours, and the alkoxide solution was prepared. On the other hand, 2-propanol 75g and 2-methoxy methanol 25g are mixed, and it is marketing in this mixed solvent.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (specific-surface-area 40m<sup>2</sup>/g) In addition, 28.77g was stirred, it heated at 70 degrees C, and support dispersion liquid were prepared.

[0022] It is deionized water, stirring the above-mentioned suspension furthermore. 0.208g was added gradually, and it held at 70 degrees C, and stirred under the ring current for 5 hours, and hydrolysis and aging were performed. the obtained precipitate — aspirator 100 degrees C — after cleaning — further — inside of N<sub>2</sub> it degreases at 300 degrees C — it calcinated at 500 degree C for 3 hours, and the catalyst powder of this example was obtained. To this catalyst and 20MgAl<sub>4</sub> carrier surface It is thought that Pt multiple oxide layer expressed with  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  is formed and constituted, and the amount of support of Pt is 1.25 % of the weight.

[0023] (Example 1 of a comparison) a 313g dinitrodiammine Pt water solution (it contains 0.2% of the weight as Pt) — 20gamma-aluminum<sub>3</sub> 50g powder (specific-surface-area 180m<sup>2</sup>/g) — in addition, stirring, it is on a water bath and moisture is evaporated — 120 degree C — one whole day and night — after desiccation and inside of atmospheric air It calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the catalyst powder of the example 1 of a comparison was obtained.

[0024] As for the catalyst of this example 1 of a comparison, Pt is considered to be supported by high distribution even inside the pore of 20gamma-aluminum<sub>3</sub> particle.

(Example 2 of a comparison) 2-propanol 1500g and 2-methoxy methanol 500g is mixed and it is about  $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  in this mixed solvent. 31.64g Pt ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ )<sub>2</sub> 15.12g was supplied and it stirred at 70 degrees C under the ring current for 12 hours. Further 9.56g nickel( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O was added, and it held at 70 degrees C, stirred under the ring current for 1 hour, and the alkoxide solution was prepared.

[0025] Stirring this alkoxide solution, 4.16g of deionized water was added gradually, and it held at 70 degrees C, and stirred under the ring current for 5 hours, and hydrolysis and aging were performed. and the obtained precipitate — aspirator 100 degrees C — after cleaning — further — inside of N<sub>2</sub> it degreases at 300 degrees C — it calcinates at 500 degree C for 3 hours — Pt multiple oxide powder expressed with  $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$  was prepared. Next, it is marketing to this Pt multiple oxide powder.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (specific-surface-area 40m<sup>2</sup>/g) In addition, it often mixed with the mortar and 28.77g of catalyst powder of the example 2 of a comparison was obtained. This catalyst and 20MgAl<sub>4</sub> support Pt multiple oxide expressed with  $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$  is mixed and constituted by homogeneity, and the amount of support of Pt is 1.25 % of the weight.

[0026] (Example 3 of a comparison) 2-propanol 1500g and 2-methoxy methanol 500g is mixed and it is about  $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  in this mixed solvent. 23.74g Pt ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ )<sub>2</sub> 15.12g was supplied, it stirred at 70 degrees C under the ring current for 12 hours, and the alkoxide solution was prepared. Stirring this alkoxide solution, 4.16g of deionized water was added gradually, and it held at 70 degrees C, and stirred under the ring current for 5 hours, and hydrolysis and aging were performed. and the obtained precipitate — aspirator 100 degrees C — after cleaning — further — inside of N<sub>2</sub> it degreases at 300 degrees C — it calcinates at 500 degree C for 3 hours — Pt multiple oxide powder expressed with  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  was prepared.

[0027] Next, it is marketing to this Pt multiple oxide powder.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (specific-surface-area 40m<sup>2</sup>/g) In addition, it often mixed with the mortar and 28.77g of catalyst powder of the example 2 of a comparison was obtained. This catalyst and 20MgAl<sub>4</sub> support Pt multiple oxide expressed with  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  is mixed and constituted by homogeneity, and the amount of support of Pt is 1.25 % of the weight.

(Example 4 of a comparison) 2-propanol 1500g and 2-methoxy methanol 500g is mixed and it is about  $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  in this mixed solvent. 31.64g Pt ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ )<sub>2</sub> 15.12g was supplied and it stirred at 70 degrees C under the ring current for 12 hours. Further 9.56g nickel( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O was added, and it held at 70 degrees C, stirred under the ring current for 1 hour, and the alkoxide solution was prepared.

[0028] Stirring this alkoxide solution, 4.16g of deionized water was added gradually, and it held at 70 degrees C, and stirred under the ring current for 5 hours, and hydrolysis and aging were performed. and the obtained precipitate — aspirator 100 degrees C — after cleaning — further — inside of N<sub>2</sub> it degreases at 300 degrees C — it calcinates at 500 degree C for 3 hours — Pt multiple oxide powder expressed with  $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$  was prepared, and it considered as the catalyst powder of the example 4 of a comparison. Consisting of only this catalyst and a Pt multiple oxide expressed with  $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$ , the amount of support of Pt is 1.25 % of the weight.

[0029] (Evaluation trial) About the catalyst of an example 1, an example 2, the example 2 of a comparison, the example 3 of a comparison, and the example 4 of a comparison, while observing the particle with the scanning electron microscope, the element of the front face was analyzed by EDX. In addition, EDX analysis was performed on the conditions shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

|         |                   |
|---------|-------------------|
| 加速電圧    | 20.00 kV          |
| プローブ電流  | 0.22 nA           |
| B G点    | 3.63 keV, 8.50keV |
| 電子線入射角度 | 90.0 度            |
| X線取出し角度 | 30.0 度            |
| 測定時間    | 100 秒             |

Although the catalyst of examples 1 and 2 was uniform, two kinds of particles were observed by the catalyst of the examples 2 and 3 of a comparison.

[0031] The EDX analysis result of the catalyst of an example 2 is shown in drawing 3. With the catalyst of an example 2, as shown in drawing 3, Sr and Pt were detected in all front faces. On the other hand, as shown in drawing 4, Sr and Pt were not detected at all on surface [ most ] by the catalyst of the example 3 of a comparison. It is this part since Sr and Pt were detected by high concentration as the catalyst of the example 3 of a comparison was furthermore quantitatively shown in drawing 5 from the front face of few parts overwhelmingly. It is thought that it is the structure of  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$ . The phenomenon in which it was completely the same also in the case of the catalyst of an example 1 and the example 2 of a comparison was observed.

[0032] With the catalyst of the example 2 of a comparison  $2\text{OMgAl}_4$  support Since it is clear that Pt multiple oxide of the shape of a particle expressed with  $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$  is mixed to homogeneity, and is constituted As the above-mentioned analysis shows to drawing 1 with the catalyst of an example 1, it is the shape of a particle. Pt multiple oxide layer 2 expressed with  $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$  is formed in the whole surface of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  support 1 front face. With the catalyst of an example 2 On the whole surface of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  support 1 front face It is clear that Pt multiple oxide layer 2 expressed with  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  is formed. In addition, it is at drawing 1 here. Although  $2\text{OMgAl}_4$  support 1 was illustrated spherically typically, a front face may be an anomaly as long as it is a particle-like.

[0033] Next, with an ordinary temperature hydrostatic-pressure press (CIP), the catalyst of an example 1, an example 2, and the examples 1-3 of a comparison was pulverized after pressurization, and was fabricated to the pellet type of 1.0 to 1.7 mm, respectively. Each acquired pellet catalyst has been arranged to durability test equipment, and durable processing of 10 hours was performed at 1000 degrees C in the durable model gas (what added  $\text{SO}_2$  to  $\text{A/F}=16$  fairly) shown in Table 1.

[0034] each pellet catalyst after durable processing the valuation modeling gas (an equivalent for SUTOIKI) which arranges 2.0g to an ordinary pressure circulation type reactor, respectively, and is shown in Table 2 — 5l. the flow rate for /— supplying — whenever [ catalyst floor temperature ] 500 degree C, 450 degree C, 400 degree C, 350 degree C, and 300 degree C — and — The rate of purification in the steady state of  $\text{C}_3\text{H}_6$  component in 250 degrees C and NO component was measured, respectively. In addition, the definition of the rate of purification is expressed with a degree type. The rate of purification =  $100 \times \{(\text{concentration in the concentration-appearance gas in close gas}) / (\text{concentration in /close gas})\}$

[0035]

[Table 2]

|         | $\text{O}_2$<br>(%) | CO<br>(%) | $\text{C}_3\text{H}_6$<br>(%) | NO<br>(%) | $\text{CO}_2$<br>(%) | $\text{H}_2\text{O}$<br>(%) | $\text{SO}_2$<br>(ppm) | $\text{N}_2$ |
|---------|---------------------|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------|-----------------------------|------------------------|--------------|
| 耐久モデルガス | 1.50                | 0.10      | 0.057                         | 0.25      | 14.5                 | 10                          | 50                     | 残部           |
| 評価モデルガス | 0.30                | 0.20      | 0.067                         | 0.20      | 14.5                 | 10                          | —                      | 残部           |

From the obtained result, the relation between whenever [ catalyst floor temperature ], and the rate of purification was plotted, respectively, and the temperature from which the rate of purification becomes 50% was searched for. A result is shown in Table 3. In addition, in Table 3, 50% purification temperature of  $\text{C}_3\text{H}_6$  component is meant, and 50% purification temperature of NO component is meant [ 50 / HC-T ] in NO-T50.

[0036]

[Table 3]

|       | 触媒組成  | HC-T <sub>50</sub> | NO-T <sub>50</sub> |
|-------|---|--------------------|--------------------|
| 実施例 1 | $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6 / \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 331℃               | 393℃               |
| 実施例 2 | $\text{Sr}_4\text{PtO}_6 / \text{MgAl}_2\text{O}_4$   | 352℃               | 410℃               |
| 比較例 1 | $\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$                   | 389℃               | 421℃               |
| 比較例 2 | $\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 350℃               | 413℃               |
| 比較例 3 | $\text{Sr}_4\text{PtO}_6 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$   | 374℃               | 446℃               |

Moreover, about the catalyst powder of the example 4 of a comparison, the same durable processing as the above was performed, and the specific surface area before and behind durable processing was measured. Consequently, before durable processing, specific surface area fell [ what was the specific surface area of  $40\text{m}^2/\text{g}$  ] to about  $1\text{m}^2/\text{g}$  after durable processing, and sintering had arisen. Therefore, as shown in drawing 2, in the catalyst of the example 2 only of a comparison which mixed Pt multiple oxide powder and particle-like support powder, and the example 3 of a comparison, it is thought that sintering has arisen in Pt multiple oxide by the

durability test.

[0037] And if an example 1 is compared with the example 2 of a comparison so that more clearly than Table 3, the catalyst of an example 1 has both 50% purification temperature of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> component, and 50% purification temperature of NO component lower than the example 2 of a comparison, and it is excellent in the purification engine performance after durable processing. If an example 2 is similarly compared with the example 3 of a comparison, the catalyst of an example 2 excels the example 3 of a comparison in the purification engine performance after durable processing. Furthermore, the catalyst of an example 1 and an example 2 excels the catalyst of the example 1 of a comparison in the purification engine performance after durable processing.

[0038] That is, the catalyst of the example 1 manufactured by the manufacture approach of this invention and an example 2 shows the high purification engine performance compared with the catalyst of the example 2 of a comparison which mixed Pt multiple oxide powder and support powder, and the example 3 of a comparison, and this is considered that the catalyst of an example 1 and an example 2 is the effectiveness that sintering of Pt multiple oxide was controlled compared with the catalyst of the example 2 of a comparison, and the example 3 of a comparison.

[0039]

[Effect of the Invention] That is, according to the catalyst for emission gas purification of this invention, sintering of Pt can be controlled further, the high purification engine performance is discovered also after the durable processing heated at 1000 degrees C, and it excels in thermal resistance extremely. Moreover, according to the manufacture approach of this invention, it is stabilized and the catalyst which has the above-mentioned outstanding thermal resistance can be manufactured certainly.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the typical sectional view showing the structure of the catalyst for emission gas purification of one example of this invention.

[Drawing 2] It is the explanatory view showing the device of sintering in the conventional catalyst for emission gas purification.

[Drawing 3] It is the EDX chart Fig. showing the ultimate analysis result on the front face of a catalyst of an example 2.

[Drawing 4] It is the EDX chart Fig. showing the ultimate analysis result of the front face which occupies most catalysts of the example 3 of a comparison.

[Drawing 5] It is the EDX chart Fig. of the catalyst of the example 3 of a comparison showing the ultimate analysis result of the front face of few parts overwhelmingly.

[Description of Notations]

1: 2OMgAl4 support (particle-like support) 2 :P t multiple oxide layer

---

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**